

Murilo Pereira Hablitzel

**MODELAMENTO MATEMÁTICO DE COMPÓSITOS
PARTICULADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAIS
CELULARES**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador:

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, Ph.D

Coorientador:

Prof. Dachamir Hotza, Dr.-Ing.

Florianópolis
2016

Hablitzel, Murilo

Modelamento matemático de compósitos particulados para aplicação como materiais celulares / Murilo Hablitzel ; orientador, Hazim Al-Qureshi ; coorientador, Dachamir Hotza. - Florianópolis, SC, 2016.

84 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Compósitos. 3. Materiais celulares. 4. Módulo de Young. 5. Condutividade térmica. I. Al-Qureshi, Hazim. II. Hotza, Dachamir. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Murilo Pereira Hablitzel

**MODELAMENTO MATEMÁTICO DE COMPÓSITOS
PARTICULADOS PARA APLICAÇÃO COMO MATERIAIS
CELULARES**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 18 de março de 2016.

Prof. Hazim Ali Al-Qureshi, PhD
Orientador, EMC/UFSC

Prof. Dachamir Hotza, Dr.-Ing.
Coorientador, EQA/UFSC

Prof. Antonio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Programa, PGMAT/UFSC

Banca Examinadora:

Prof. Hazim Ali Al-
Qureshi, PhD,
EMC/UFSC

Prof. Márcio C.
Fredel, Dr. Ing.,
EMC/UFSC

Prof. Agenor De Noni
Junior, Dr. Eng.,
UNESC

Prof. Claudimir A. Carminatti,
Dr. Eng., UFSC/Joinville

Prof. Gabriel B. Dutra,
Dr. Ing., UFSC/Joinville

*You know what's weird? Day by day, nothing seems to change, but
pretty soon...everything's different.*

Bill Watterson

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Santa Catarina: Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), aos seus professores e funcionários.

À Whirlpool S.A., em especial a Franciny F. Pereira, Jorge R. Giordan e Fernando Senger, por me incentivarem a continuar meu caminho no mundo acadêmico.

Ao meu querido Mestre Hazim, ficam a gratidão e meu sincero respeito. Obrigado por acreditar em mim e me cativar. Levarei para sempre comigo seus ensinamentos.

A Dachamir Hotza, pelas inúmeras contribuições à minha formação. Obrigado por ser um grande exemplo para tantos alunos.

A todos meus estimados amigos espalhados pelo mundo, obrigado pelas lições e pelos bons momentos.

A minha família e namorada, pelo amor, doçura, dedicação, compreensão, paciência e ajuda incondicional.

RESUMO

Esta dissertação desenvolveu um modelamento matemático aplicado a compósitos particulados em que matriz e partículas são formadas por materiais celulares. O modelo simula o módulo de Young dos compósitos dados os módulos de suas fases constituintes e a fração volumétrica de partículas na matriz. Usando uma metodologia similar, um modelo para a condutividade térmica dos compósitos também foi desenvolvido.

Compósitos particulados de matriz polimérica foram utilizados para a validação dos modelos. Matriz e partículas foram constituídas de espumas rígidas de poliuretano. Os compósitos foram processados por coespumação uma das metodologias para a reciclagem de espumas de poliuretano.

Ambos os modelos foram usados para prever as propriedades finais de compósitos com diferentes propriedades de matriz e partículas, variando também a fração volumétrica em até 0,5.

A comparação entre teoria e resultados experimentais demonstrou uma razoável concordância entre os módulos de Young e as condutividades térmicas para configurações de compósitos de até 25% de partículas. Para maiores porcentagens de partículas, a divergência foi de apenas 5% em relação aos dados experimentais, considerando 40% de partículas no modelamento para condutividade térmica.

Os modelos desenvolvidos nesta dissertação são ferramentas úteis para estimar as propriedades de compósitos particulados. Eles também contribuem para a viabilidade econômica das espumas recicladas, através da previsão das propriedades finais dos produtos reciclados.

Palavras-chave: compósitos, materiais celulares, módulo de Young, condutividade térmica.

ABSTRACT

This thesis developed a mathematic model applied to particulate composites, where matrix and particles were made of cellular materials. The model predicts the Young's modulus of the composite given the moduli of its constituent phases and the volumetric fraction of particles in the matrix. Using a similar approach, a model for the thermal conductivity of the composites has also been developed.

Particulate composites with polymer matrixes were used to validate the models. Matrix and particles were made of rigid polyurethane foams. The composites were processed by cofoaming, one of the possible methodologies to recycle polyurethane foams.

Both models were used to predict the final composite properties with different property configurations for the matrix and particles by varying the volumetric fraction of the particles of up to 0.5.

Comparison between theoretical and experimental results demonstrated reasonable agreement for Young's modulus and thermal conductivity for composite configuration up to 25% of particles. For higher content of particles, the model was only 5% divergent from the experimental data, considering 40% of particles on the thermal conductivity model.

The models developed are useful tools to predict properties of particle composites. They also contribute to the economic viability of recycled foams, adding value by the final properties prediction of the recycle products.

Keywords: composites, cellular materials, Young's modulus, thermal conductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Dimensão da produção anual (2015) de espumas rígidas de poliuretano.	24
Figura 2 – Microestrutura das espumas rígidas de poliuretano ⁸	28
Figura 3 – Perspectiva externa da reação de formação de espumas rígidas de poliuretano ¹²	29
Figura 4 - Típica reação química para a formação de poliuretano ¹³	29
Figura 5 – Evolução dos agentes de expansão para espumas rígidas de poliuretano. ¹⁹	31
Figura 6 – Transferência térmica através de espumas rígidas de PU ²⁰	32
Figura 7 - Espessura relativa entre materiais comumente utilizadas como isolantes térmicos ¹²	32
Figura 8 - Comparativo entre os módulos de elasticidade de diferentes materiais em relação a densidade, adaptado de ²¹	33
Figura 9 - Condução térmica através de sólidos regida pela Lei de <i>Fourier</i> ³²	40
Figura 10 - Condutividade térmica em compósitos com paredes perpendiculares ao fluxo de calor.	42
Figura 11 - Condutividade térmica em compósitos com paredes paralelas ao fluxo de calor.	43
Figura 12 – Representação de um reforço particulado genérico em um sólido ³⁰	46
Figura 13 - Representação de uma inclusão cúbica em uma célula unitária do compósito proposto.	49
Figura 14 - Corte revelando inclusão cúbica em compósito PU/PU.	49
Figura 15- Divisão da célula do compósito PU/PU para consideração matemática no cálculo do isolamento térmico.	53
Figura 16 - Analogia a Lei de Ohm para cálculo de condutividade térmica.	54
Figura 17 – Processamento do compósito coespumado (a) partículas preparadas. (b) configuração do molde preparado para a injeção.	58
Figura 18 – Processamento do compósito coespumado. (a) Injeção da segunda espuma. (b) Bloco de compósito após a cura da segunda espuma.	59
Figura 19 – Diagrama demonstrando as principais etapas do processamento de compósitos particulados por coespumação de espumas rígidas PU/PU.	60
Figura 20- Curva genérica de um plástico celular sobre compressão usada para o cálculo do módulo de elasticidade. ³⁶	61

Figura 21 - Laser Comp Focus 200, aparelho utilizado para a medição de condutividade térmica.....	62
Figura 22 – Módulo de elasticidade das três formulações de espuma rígida de poliuretano utilizadas na estratégia de amostragem deste experimento.....	63
Figura 23 – Resultados condutividade térmica das formulações utilizadas nas análises experimentais.	64
Figura 24 – Simulação do comportamento do módulo elástico de um compósito PU/PU com adição de partículas com diferentes módulos.....	65
Figura 25 – Simulação do comportamento do módulo elástico de um compósito PU/PU com variação do módulo.....	66
Figura 26 – Estratégia de amostragem confrontada com o modelo matemática para o módulo de elasticidade.....	67
Figura 27 - Dados experimentais plotados frente à previsão do modelo para módulo de Young. Linhas representam o modelo matemático e pontos os dados experimentais.	69
Figura 28 - Problemática da falta de homogeneidade das partículas na matriz para avaliação do módulo de Young.....	70
Figura 29 - Média por bloco frente ao modelo para módulo de Young. Linhas representam o modelo matemático e pontos, as médias dos dados experimentais.....	71
Figura 30 - Comparação entre modelos para compósitos particulados frente ao modelo proposto.	72
Figura 31 - Comportamento da condutividade térmica de um compósito PU/PU com variação na condutividade das partículas.	73
Figura 32 - Comportamento da condutividade térmica de um compósito PU/PU com variação na condutividade da matriz.	74
Figura 33 - Comparação do modelo com resultados experimentais para a condutividade térmica variando a formulação das partículas Linhas representam o modelo matemático e pontos, os dados experimentais.....	76
Figura 34 - Estratégia de amostragem avaliação processamento frente a fração volumétrica.	77
Figura 35 - Comparação do modelo com resultados experimentais para a condutividade térmica variando a fração volumétrica das partículas.	78
Figura 36 – Preenchimento da espumação da matriz em torno das partículas em um compósito com 20% (a) e 40% (b) de partículas.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relações de matérias primas utilizadas no procedimento experimental.....	57
Tabela 2 - Resultados experimentais para módulo de Young	68
Tabela 3 - Resultados experimentais para condutividade térmica com variação na composição das partículas	75
Tabela 4 – Resultados experimentais para condutividade térmica com variação na porcentagem de partículas	77

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS e SIGLAS

A – área secção transversal

CFC – clorofluorcarbonos

E – módulo de elasticidade

F - força

GWP – *global warming potential*

HCFC – hidroclorofluorcarbonos

HFC – hidrofluorcarbonos

HFO – hidrofluorolefinas

k – condutividade térmica

MDI – poliisocianato

ODP – *ozone depletion potential*

P – propriedade mecânica

PU – poliuretano

qx – taxa transferência de calor

R – resistividade térmica

RIM – moldagem por injeção e reação

T – temperatura

TDI – tolueno diisocianatos

v – fração volumétrica

V – volume

w – fração mássica

W – massa

W – Watt

δ – alongamento

ε – deformação

ρ – densidade

σ – tensão

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	23
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	25
2.1. OBJETIVO GERAL	25
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
3.1. MATERIAIS CELULARES.....	27
3.2. Espumas Rígidas de poliuretano.....	27
3.2.1. Histórico.....	28
3.2.2. Matérias-Primas	29
3.2.3. Propriedades e Aplicação de Espumas Rígidas.....	31
3.2.4. Reciclagem das Espumas Rígidas	33
3.3. Lei da Mistura para Compósitos Particulados.....	35
3.4. Transferência de Calor em Materiais Compósitos	40
4. ELABORAÇÃO DO MODELO PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE E CONDUTIVIDADE TÉRMICA	45
4.1. Revisão do Modelo de Al-Qureshi e Modificação Proposta para o Módulo Elástico	45
4.2. Expansão do Modelo para a Condutividade Térmica	53
5. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	57
5.1. MATERIAIS.....	57
5.2. COESPUMAÇÃO DOS COMPÓSITOS	57
5.3. CARACTERIZAÇÃO	60
5.3.1. Determinação do Módulo de Elasticidade	60
5.3.2. Determinação da Condutividade Térmica.....	62
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
6.1. Caracterização da Matéria-prima	63
6.2. Propriedades Mecânicas	64
6.3. Propriedades Térmicas.....	72
7. CONCLUSÕES	80

8.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
9.	REFERÊNCIAS.....	82

1. INTRODUÇÃO

Os materiais celulares são materiais caracterizados pela microestrutura formada por células. Estas são formadas por arestas e faces sólidas que podem ser constituídas por materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos¹.

As espumas de poliuretano (PU) são materiais formados em sua microestrutura por células com fase sólida polimérica de poliuretano. O interior das células é constituído por gás, o que garante a baixa densidade da estrutura. As principais aplicações das espumas de poliuretano são para garantir conforto em estofamento, no caso das espumas flexíveis ou para isolamento térmico, no caso das espumas rígidas².

Cerca de 14% do consumo de PU é na forma de espumas rígidas utilizadas no isolamento térmico de eletrodomésticos². Em 2015 este consumo representou 2,5 M toneladas, porém para o entendimento da significância deste material é necessário analisar o volume ocupado em uma escala global.

Considerando uma densidade característica de 35 quilogramas por metro cúbico, são produzidos por ano 71,5 milhões de metros cúbicos de espuma rígida de poliuretano. O que é equivalente a um único cubo de 415 metros de altura. A Figura 1 tem como finalidade dimensionar esses valores, apresentando uma comparação de altura entre o volume que representa a produção anual de espumas rígidas de PU com monumentos de fama internacional.

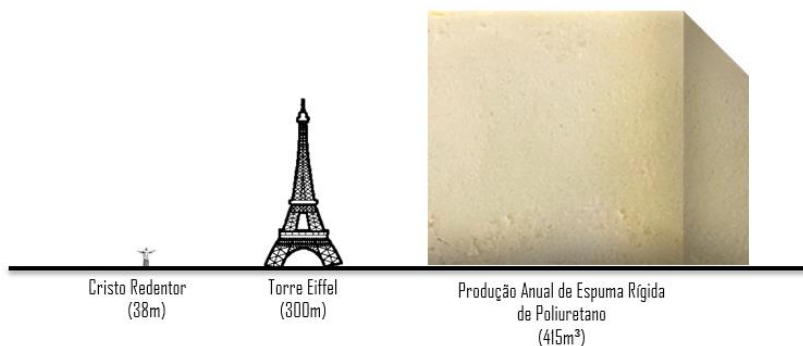


Figura 1 - Dimensão da produção anual (2015) de espumas rígidas de poliuretano.

A baixa densidade é o principal fator que dificulta a viabilidade econômica dos métodos de reciclagem de poliuretano. Desde a logística reversa, toda a cadeia é prejudicada ⁴⁻⁵. Este trabalho desenvolverá um modelamento matemático com o intuito de ajudar na viabilidade econômica de um dos métodos de reciclagem das espumas rígidas de PU.

A coespumação retorna material destinado ao descarte como preenchimento durante a espumação de uma segunda espuma. O bloco formado por coespumação será tratado matematicamente como um composto particulado. Este será formado por uma fase particulada de espumas proveniente de refugo industrial e uma matriz formada por uma segunda espuma. O modelo terá o objetivo de aumentar a previsibilidade das propriedades do bloco final coespumado, agregando valor ao produto proveniente de reciclagem.

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo matemático que consiga prever o módulo de Young e a condutividade térmica de compósitos particulados de espuma rígida de poliuretano produzidos por coespumação.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para conseguir alcançar o objetivo geral deste trabalho, os seguintes objetivos específicos são necessários:

- Expandir o modelo encontrado na literatura para aplicação em compósitos particulados de espumas rígidas;
- Desenvolver modelo para condutividade térmica em compósitos particulados de espumas rígidas;
- Preparar amostras de compósitos, por coespumação, representativas com os agentes expansores mais usados no mercado brasileiro;
- Validar o modelo matemático com os resultados experimentais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. MATERIAIS CELULARES

Materiais formados por estruturas celulares são encontrados amplamente na natureza. Estes podem desempenhar uma função estrutural como o caso dos troncos de árvores, conchas e ossos. Além disso, os materiais celulares também são encontrados atuando como isolante e proteção, por exemplo, nas cascas de frutas dos vegetais ¹.

Os materiais celulares são classificados de acordo com o fechamento ou não de suas células. Materiais de células fechadas são aqueles em que a fase sólida está distribuída em faces o que restringe a movimentação de gás entre células. Já os materiais de células abertas têm a fase sólida distribuída em colunas, o que forma as arestas das células, que não restringem a passagem de gás no seu interior ^{1,5,6}.

Muito foi feito para conseguir replicar as estruturas celulares encontradas na natureza. Foram desenvolvidas rotas de processamento para produção de materiais celulares com fase sólida formada por materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos. Cada qual assume propriedades e possui aplicações distintas ^{1,5,6}.

3.2. ESPUMAS RÍGIDAS DE POLIURETANO

Espumas poliméricas são materiais que consistem no conjunto de fase sólida com fase gasosa, sendo divididas em dois grupos principais: espumas termoplásticas e espumas termofixas, de acordo com o polímero presente na fase sólida. Espumas rígidas de poliuretano são aquelas em que a parte sólida é constituída de polímeros termofixos caracterizados pela ligação uretânica (-NH-C(=O)-O-) e a parte gasosa pode ser constituída por gás carbônico proveniente da reação de formação do poliuretano com adição ou não de um agente de expansão ⁷. A Figura 2 representa a microestrutura celular formada por estas duas fases.

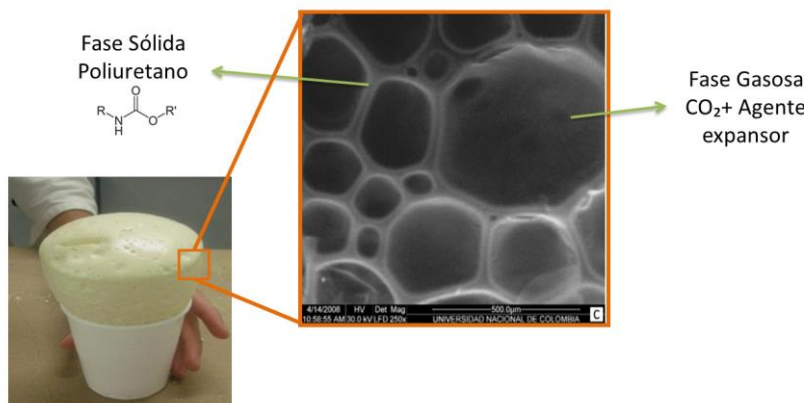


Figura 2 – Microestrutura das espumas rígidas de poliuretano ⁸.

3.2.1. Histórico

Comercialmente, os poliuretanos foram desenvolvidos pela primeira vez pelo famoso químico alemão Otto Bayer, na tentativa de contornar as patentes sobre o Nylon 6,6. Bayer e sua equipe anunciaram as reações entre compostos de isocianato e um segundo composto hidroxilado, porém a aplicação comercial para essa reação só ocorreu com a chegada da Segunda Guerra Mundial ⁹

A gama de possibilidades relacionadas às ligações de uretano foi alvo de grande pesquisa por países como Estados Unidos e Inglaterra ¹⁰. Durante a década de 1950, foram registrados avanços nas espumas flexíveis e elastômeros. A partir da década de 1960, iniciou-se o uso de Clorofluorcarbonos (CFC), como agentes de expansão de espumas rígidas utilizadas como isolante térmico, uma alternativa ao isolamento com lã de vidro. Com o crescimento da indústria automobilística durante a década de 1970, registrou-se o emprego de espumas revestidas com materiais termoplásticos ¹¹.

A moldagem por injeção e reação (RIM) se desenvolveu nos anos 1980 e proporcionou a obtenção de artigos de poliuretano moldados em grandes dimensões. Já na década de 1990, foram registrados os esforços para a substituição dos CFCs, devido ao seu impacto ambiental, principalmente considerando a camada de ozônio ¹¹.

3.2.2. Matérias-Primas

De um ponto de vista físico, a formação de espumas rígidas de poliuretano é uma combinação simultânea de diversos processos, começando pela mistura de dois líquidos parcialmente miscíveis, seguida por múltiplas etapas de copolimerização que envolvem solidificação, vitrificação e formação de uma complexa cadeia de ligações cruzadas ¹². A Figura 3 apresenta uma perspectiva externa da reação de espumação.

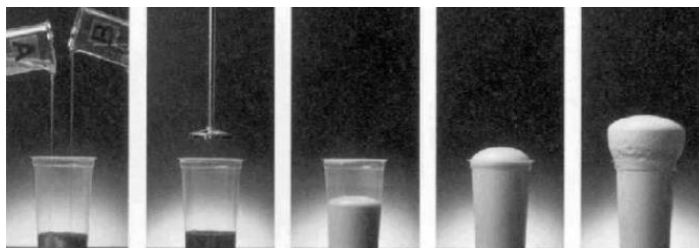


Figura 3 – Perspectiva externa da reação de formação de espumas rígidas de poliuretano¹².

Analisando quimicamente, a reação clássica de formação do poliuretano tem como reagentes um diol e um diisocianato, conforme mostrado na Figura 4 ¹³

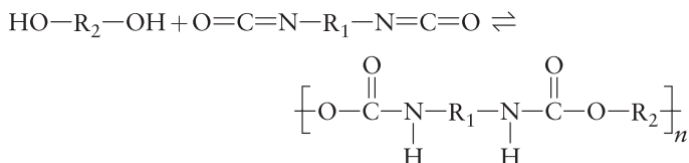


Figura 4 - Típica reação química para a formação de poliuretano ¹³.

Os diisocianatos são moléculas de alta reatividade e com grande versatilidade. Comercialmente, mais de 90% do mercado é constituído por

duas classes os poliisocianatos (MDI) e os tolueno diisocianatos (TDI), usados, na maior parte das vezes, para espumas rígidas e flexíveis, respectivamente ¹⁴.

Já no lugar do diol são usadas moléculas de polioli, que fazem parte do grupo de álcool com múltiplas hidroxilas. É graças à infinidade de possíveis configurações de polióis e da combinação de diversos polióis para uma reação que as propriedades das espumas são tão distintas¹⁴.

Além disso, frequentemente são acrescentados aditivos que ajudam regulando a reação, refinando as propriedades e ajustando o material as condições de processamento ¹⁵. A seleção correta das matérias-primas bem como o entendimento das interações entre cada componente são fundamentais para garantir as propriedades finais dos poliuretanos ¹⁶⁻¹⁷.

A expansão da espuma de poliuretano é proveniente de fatores químicos e físicos. Primeiramente, a água residual presente no polioli reage com o isocianato. Essa reação tem como um dos subprodutos o gás carbônico e é altamente exotérmica, o que favorece a evaporação do agente de expansão. É a partir de uma mistura gasosa entre agente de expansão e gás carbônico que a fase gasosa das células de poliuretano é formada. De uma maneira geral, os agentes de expansão são substâncias com baixo ponto de ebulição, baixa condutividade térmica e que não reagem com as outras matérias primas ^{10,18}.

As primeiras gerações de agentes expansores foram os CFCs (clorofluorcarbonos), que possuíam alto impacto em GWP, potencial de aquecimento global (do inglês *Global Warming Potential*) e em ODP, potencial de destruição da camada de ozônio (do inglês *Ozone Depletion Potential*). Na busca por contornar os problemas ambientais, mais três gerações de agentes de expansão foram desenvolvidas, os hidroclorofluorcarbonos (HCFC), os hidrofluorcarbonos (HFC) e finalmente as hidrofluorolefinas (HFO). A Figura 5 apresenta um diagrama que representa a evolução dos agentes de expansão em relação as propriedades relacionadas ao impacto em ODP e GWP ¹⁹.

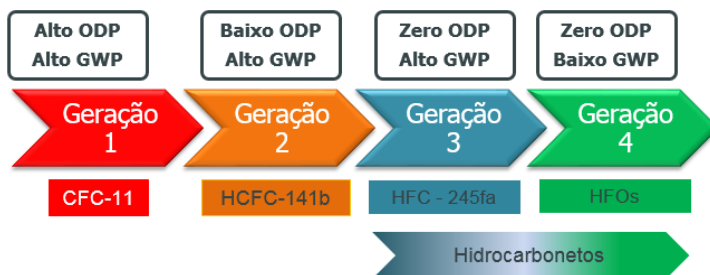


Figura 5 – Evolução dos agentes de expansão para espumas rígidas de poliuretano. ¹⁹.

3.2.3. Propriedades e Aplicação de Espumas Rígidas

As espumas rígidas de poliuretano possuem composição e microestrutura que garantem um conjunto de propriedades únicas. Dentre elas, destacam-se a alta aderência em diversas superfícies como aço, madeira, resinas termofixas e fibras, e a baixa condutividade térmica para baixas densidades ¹⁴.

A baixa condutividade térmica é essencial para aplicações de isolamento térmico. Estudos já revelaram que o calor se propaga pelas espumas por três maneiras: condução na fase gasosa, condução na fase sólida e por radiação. A Figura 6 apresenta o ponto principal destes estudos, em que é atribuída a fase gasosa a maior relação à condutividade final da espuma. Isso é devido à baixa densidade do material, que evidencia a predominância da fase gasosa. A consequência dessa descoberta é o foco no desenvolvimento de agentes de expansão com menor condutividade térmica para elevar a qualidade dos isolantes térmicos ²⁰.

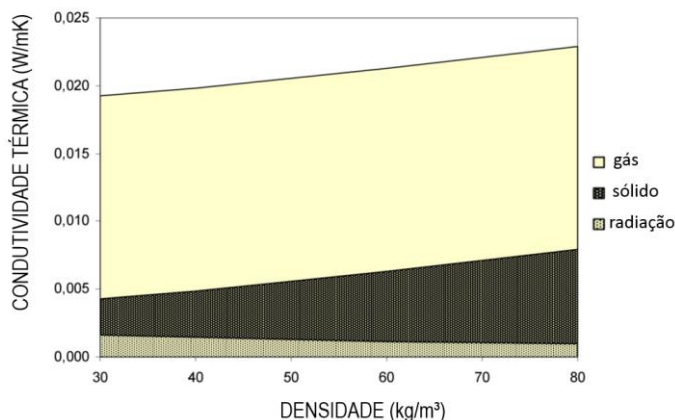


Figura 6 – Transferência térmica através de espumas rígidas de PU ²⁰.

Para demonstrar essa baixa condutividade térmica das espumas de poliuretano, a Figura 7 apresenta uma comparação entre a espessura de parede relativa entre materiais costumeiramente empregados para isolamento térmico ¹².

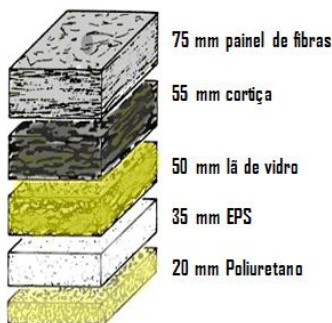


Figura 7 - Espessura relativa entre materiais comumente utilizadas como isolantes térmicos¹².

Em termos de resistência mecânica, os plásticos celulares apresentam costumeiramente baixos valores absolutos para módulo elástico. A grande vantagem está em sua baixa densidade, que para algumas aplicações tornam as espumas interessantes. ²⁰⁻²³. A Figura 8 apresenta um comparativo entre os principais grupos de materiais relacionados por densidade e módulo de Young ²¹.

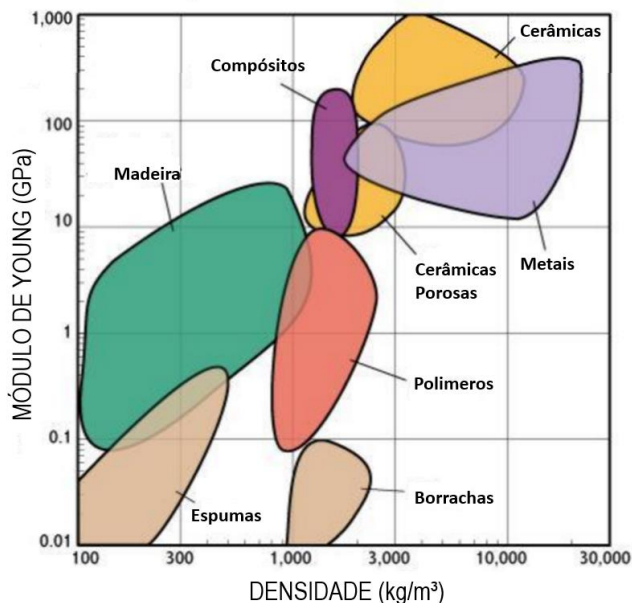


Figura 8 - Comparativo entre os módulos de elasticidade de diferentes materiais em relação a densidade. Adaptado ²¹.

Esse conjunto de propriedades torna as espumas rígidas de poliuretano o material ideal para aplicações de isolamento térmico. Dentre essas aplicações, destaca-se o uso de poliuretano em refrigeradores e freezers domésticos e comerciais ¹⁴.

3.2.4. Reciclagem das Espumas Rígidas

A indústria que trabalha com poliuretano busca alternativas que sejam viáveis para a recuperação de seus produtos descartados durante o ciclo produtivo e após a vida útil dos componentes. Porém, o destino mais comum para as espumas ainda são os aterros. Além de todo impacto ambiental, a baixa densidade da espuma encarece a logística e consome muito volume dos aterros. Por esses motivos, países europeus já proibiram a

destinação de seus resíduos de espuma para aterros ²⁴.

O segundo destino mais comum para as espumas em seu final de vida é a incineração. Nesse método, a espuma é aproveitada pelo seu teor calorífico, um quilograma de espuma de poliuretano libera durante a queima energia equivalente a um quilograma de carvão. O grande problema dessa abordagem está na liberação dos agentes de expansão durante a queima. Dependendo da natureza dos agentes, a liberação dos mesmos na atmosfera pode trazer grandes impactos ao meio ambiente. A captação destes gases é um processo oneroso que pode vir a inviabilizar economicamente o processo²⁴.

Por fim, como terceiro destino mais comum tem-se a reciclagem. Há duas classificações principais para a reciclagem das espumas rígidas: a química e a física ²⁴⁻²⁶.

A reciclagem química é amplamente difundida na Europa e consiste em um método de reaproveitamento em que as espumas sofrem um tratamento químico para retornarem ao estado de matéria-prima, podendo, assim, voltar ao ciclo produtivo. O processo mais difundido para reciclagem química de PU é a glicólise. Porém, apesar dos bons resultados de propriedade de espuma, o processamento ainda não é economicamente interessante comparado à utilização de resina virgem ^{8,18,27-28}.

O método de reciclagem física consiste em tratar fisicamente os resíduos de poliuretano sem que haja alterações químicas na espuma. A moagem da espuma permite que o poliuretano seja incorporado a uma série de resinas. Posteriormente, o produto pode ser moldado através da injeção.

Muito já foi estudado sobre a incorporação de PU pulverizado em matrizes poliméricas e bons resultados foram encontrados ⁴. O desafio neste caso é a granulação do PU, que por ser inflamável, torna esse um processo perigoso, e o baixo percentual de massa de PU possível de ser incorporado nos diferentes polímeros.

Um segundo método de reciclagem mecânica é a coespumação. Neste processo a espuma atua como *filler* de seu próprio processamento. Pedacos de espuma rígida proveniente de descarte voltam ao processo produtivo pela incorporação durante a espumação de uma segunda espuma. As vantagens deste método consistem no tamanho de partícula incorporada, que por ser relativamente maior, diminui a quantidade de agente de expansão liberado o processamento dos *fillers*. Uma segunda vantagem deste método é o maior percentual de reaproveitamento frente às outras metodologias ^{3,24}.

3.3. LEI DAS MISTURAS PARA COMPÓSITOS PARTICULADOS

Materiais compósitos são aqueles em que duas fases de propriedades distintas são combinadas para formar um material com propriedade final diferente das fases que o compõe. A fase de maior proporção é chamada de matriz, enquanto a fase de menor proporção geralmente está dispersa na forma de partículas ou fibras ²⁹. O reforço por fases particuladas é frequentemente utilizado com intuito de modificar propriedades térmicas. Já o reforço por fibras é mais efetivo e difundido como reforço para melhorar propriedades mecânicas do compósito ^{30,31}. A seguir, serão apresentados os conceitos fundamentais para a lei das misturas.

As propriedades mecânicas dos materiais compósitos seguem o princípio da aditividade, que estabelece que as propriedades finais dos compósitos sejam intermediárias às da matriz e das fases dispersas em seu interior. Sendo o material compósito formado por uma matriz e por uma fase particulada dispersa, pode-se estabelecer que a massa do compósito (W_c) é igual a massa das partículas (W_p) mais a massa da matriz (W_m). Por sua vez, o volume do compósito (V_c) será a soma dos volumes de matriz (V_m) e partículas (V_p), mais o volume ocupado pelos vazios no interior do material (V_v).

Assim, tem-se que:

$$W_c = W_m + W_p \quad \text{Equação 1}$$

$$V_c = V_m + V_p + V_v \quad \text{Equação 2}$$

A fração mássica das partículas (w_p) é definida como a razão entre a massa das partículas e a massa do compósito. De forma análoga a fração mássica da matriz (w_m) pode ser definida como sendo a razão entre a massa da matriz e massa do compósito. Como resultado tem-se que:

$$w_p = \frac{W_p}{W_c} \quad \text{Equação 3}$$

$$w_m = \frac{W_m}{W_c} \quad \text{Equação 4}$$

Sendo assim, a soma das frações mássicas deve ser igual a um.

$$w_p + w_m = 1 \quad \text{Equação 5}$$

A fração volumétrica das partículas (v_p) é a razão entre o volume das partículas e o volume do compósito, o mesmo ocorre para a fração volumétrica da matriz (v_m). Similarmente, tem-se a fração volumétrica dos vazios (v_v) como sendo a razão entre o volume dos vazios e o volume do compósito. Assim, tem-se:

$$v_p = \frac{V_p}{V_c} \quad \text{Equação 6}$$

$$v_m = \frac{V_m}{V_c} \quad \text{Equação 7}$$

$$v_v = \frac{V_v}{V_c} \quad \text{Equação 8}$$

Sabe-se que a soma das frações volumétricas da matriz, partículas e vazios deve ser igual a um.

$$v_p + v_v + v_m = 1 \quad \text{Equação 9}$$

A definição da densidade do compósito remete à razão entre massa e volume do mesmo:

$$\rho_c = \frac{W_c}{V_c} \quad \text{Equação 10}$$

Pode-se reescrever a Equação 10 considerando as densidades das partículas e da matriz da seguinte forma:

$$\rho_c = \frac{\rho_p V_p + \rho_m V_m}{V_c} = \rho_p v_p + \rho_m v_m \quad \text{Equação 11}$$

Considerando que a adesão entre partículas e matriz seja forte e que existam partículas suficientemente presentes e uniformemente distribuídas na

matriz, pode-se assumir que as deformações longitudinais e transversais do compósito (ϵ_c), da matriz (ϵ_m) e das partículas (ϵ_p) sejam iguais:

$$\epsilon_c = \epsilon_m = \epsilon_p \quad \text{Equação 12}$$

Assumindo que os materiais constituintes e o próprio compósito apresentem comportamento elástico obedecendo a Lei de Hooke, onde σ_p , σ_m e σ_c são, respectivamente, as tensões nas partículas, na matriz e no compósito e E_p , E_m e E_c são os módulos de elasticidade correspondentes. Assim, tem-se que:

$$\sigma_p = E_p \epsilon_p \quad \text{Equação 13}$$

$$\sigma_m = E_m \epsilon_m \quad \text{Equação 14}$$

$$\sigma_c = E_c \epsilon_c \quad \text{Equação 15}$$

Assumindo que a carga suportada pelo compósito (K_c) é dividida entre as partículas (K_p) e a matriz (K_m), como segue:

$$K_c = K_p + K_m \quad \text{Equação 16}$$

e que:

$$K_p = \sigma_p A_p = (E_p \varepsilon_p) A_p \quad \text{Equação 17}$$

$$K_m = \sigma_m A_m = (E_m \varepsilon_m) A_m \quad \text{Equação 18}$$

onde A_p e A_m são as seções transversais das partículas e da matriz, respectivamente. Substituindo as Equações 17 e 18 na equação 16, tem-se que:

$$K_c = \sigma_c A_c = \sigma_m A_m + \sigma_p A_p \quad \text{Equação 19}$$

Considerando que A_c é a seção transversal do compósito:

$$\frac{A_p}{A_c} = \frac{V_p}{V_c} = v_p \quad \text{Equação 20}$$

$$\frac{A_m}{A_c} = \frac{V_m}{V_c} = v_m \quad \text{Equação 21}$$

Tem-se que, para propriedades mecânicas elásticas do material:

$$P_c = P_m v_m + P_p v_p \quad \text{Equação 22}$$

onde P_c representa a propriedade mecânica em questão do compósito, na direção longitudinal e transversal, da mesma forma que P_p e P_m representa a propriedade mecânica em questão das partículas e da matriz respectivamente. A Equação 22 representa a *Lei das Misturas* que governa as propriedades elásticas do material compósito em questão ³⁰.

3.4. TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM MATERIAIS COMPÓSITOS

Considerando os compósitos como materiais sólidos, o mecanismo de transferência mais significativo é a condução térmica. A condução é o processo de transferência de energia através de um meio material, sem transporte de matéria. À medida que recebem calor, os átomos ou moléculas do corpo vibram mais intensamente e a energia cinética dessas partículas é transferida de uma partícula para outra. Essa transferência de energia cinética é a propagação de calor ³².

A *Lei de Fourier* rege a condutividade térmica (Figura 9). Ela determina que a taxa de transferência unidimensional de calor (q_x) seja proporcional ao gradiente de temperatura (dT) e da área de transferência (A)

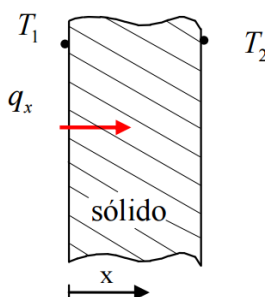


Figura 9 - Condução térmica através de sólidos regida pela Lei de Fourier. ³²

$$q_x \propto A \frac{dT}{dx} \quad \text{Equação 23}$$

A constante de proporcionalidade \propto é a chamada condutividade térmica k , característica para cada material. Tem-se, portanto:

$$q_x = k.A \frac{dT}{dx} \quad \text{Equação 24}$$

Essa equação também pode ser reescrita na forma de resistividade térmica (R_{th}):

$$R_{th} = \frac{x}{kA} \quad \text{Equação 25}$$

$$Q = \frac{\Delta T}{R_{th}} \quad \text{Equação 26}$$

Com os materiais compósitos, uma abordagem utilizada é uma analogia a *Lei de Ohm* da eletricidade, em que a resistividade equivalente do circuito é uma função em série ou em paralelo, dependendo da disposição. Para os materiais compósitos com paredes em série perpendiculares ao fluxo de calor, a resistividade térmica equivalente será igual à soma da resistividade de cada uma das paredes³². Tem-se então:

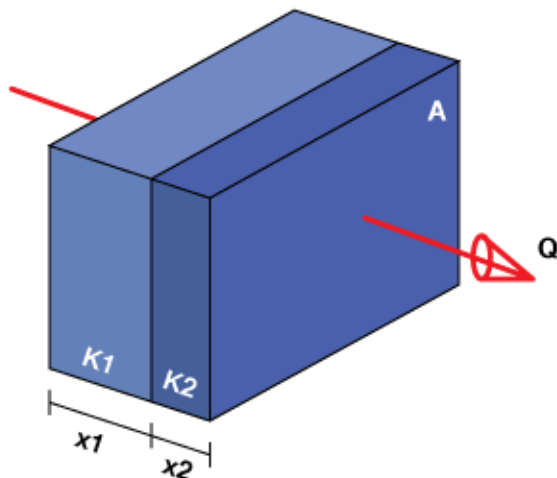


Figura 10 - Condutividade térmica em compósitos com paredes perpendiculares ao fluxo de calor.

$$R_{th} = R_1 + R_2 = \frac{x_1}{k_1 \cdot A} + \frac{x_2}{k_2 \cdot A} \quad \text{Equação 27}$$

$$Q = \frac{\Delta T}{\frac{x_1}{k_1 \cdot A} + \frac{x_2}{k_2 \cdot A}} \quad \text{Equação 28}$$

onde R_1 e R_2 são as resistividades térmicas de cada fase, x_1 e x_2 são as espessuras, k_1 e k_2 são suas condutividades térmicas respectivas.

No caso de materiais compósitos, em que a série de paredes está paralela ao fluxo de calor, a resistividade equivalente será o inverso da soma dos inversos de cada uma das paredes. Tem-se então:

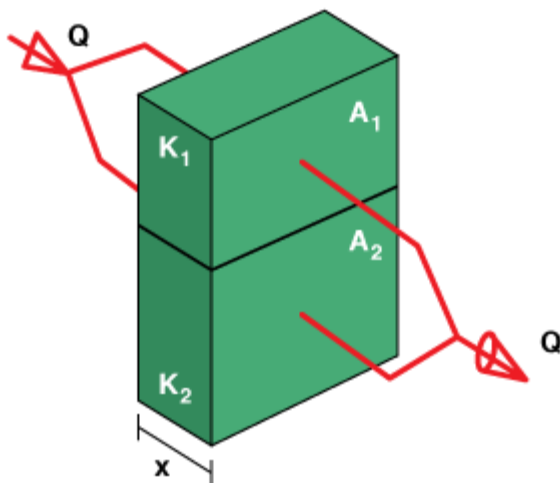


Figura 11 - Condutividade térmica em compostos com paredes paralelas ao fluxo de calor.

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{k_1 \cdot A_1}{x_1} + \frac{k_2 \cdot A_2}{x_2} \quad \text{Equação 29}$$

Isolando R_{th} e substituindo na Equação 26, encontra-se:

$$R_{th} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} = \frac{x_1 x_2}{k_1 \cdot A_1 \cdot x_2 + k_2 \cdot A_2 \cdot x_1} \quad \text{Equação 30}$$

$$Q = \frac{\Delta T}{\frac{x_1 x_2}{k_1 \cdot A_1 \cdot x_2 + k_2 \cdot A_2 \cdot x_1}} \quad \text{Equação 31}$$

Dessa maneira, é possível calcular o fluxo de calor para ambas as disposições de fases no material compósito.

4. ELABORAÇÃO DO MODELO PARA MÓDULO DE ELASTICIDADE E CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Uma série de modelos para projeção do módulo de elasticidade de materiais compósitos reforçados por partículas podem ser encontrados na literatura ^{31, 33-35}. Para este trabalho, buscou-se o desenvolvimento de um equacionamento matemático com base nas propriedades das matérias-primas e da geometria proveniente do processamento. É importante ressaltar que mesmo que partículas e matriz sejam formadas por espumas rígidas de poliuretano, as fases possuem propriedades distintas.

Foi selecionado o modelo matemático para determinação do módulo elástico de materiais compósitos reforçados por partículas apresentado em 1988 por Al-Qureshi³⁰ como base para este modelamento. Foram propostas uma modificação e uma expansão para a determinação da condutividade térmica dos compósitos.

4.1. REVISÃO DO MODELO DE AL-QURESHI E MODIFICAÇÃO PROPOSTA PARA O MÓDULO ELÁSTICO

O modelo desenvolvido por Al-Qureshi foi baseado nos conceitos da micromecânica dos materiais compósitos para determinar o módulo de elasticidade de um material contendo uma inclusão, representada pela Figura 12:

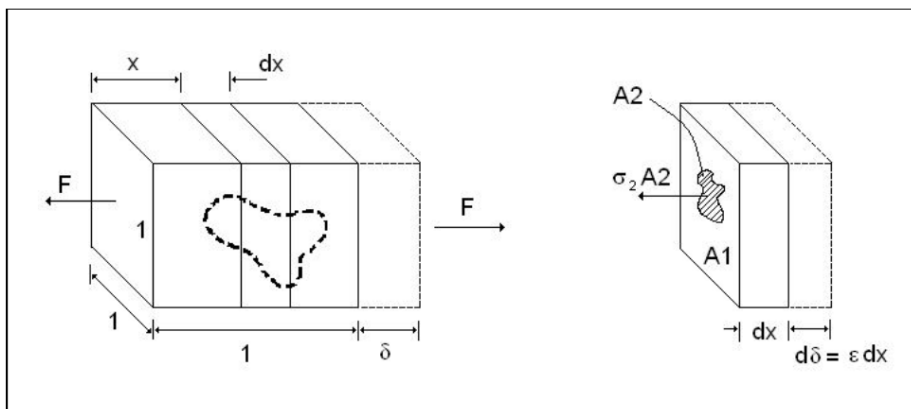


Figura 12 – Representação de um reforço particulado genérico em um sólido ³⁰.

A Figura 12 representa uma inclusão como reforço no interior de uma matriz. O compósito está submetido a uma tração uniaxial. Considerando que se aplique a Lei de Hooke, onde E é o módulo de elasticidade, F a força e δ o alongamento, pode-se afirmar um comportamento linear no regime elástico. Assim:

$$E = \frac{F}{\delta} \text{ ou } \frac{1}{E} = \frac{\delta}{F} \quad \text{Equação 32}$$

Diferenciando a Equação 32, e considerando a força (F) constante aplicada à face de um sólido, tem-se:

$$d\left(\frac{\delta}{F}\right) = \frac{d\left(\frac{1}{E}\right)dx}{dx} = \frac{1}{E} \quad \text{Equação 33}$$

Integrando a Equação 33:

$$\int_0^1 \frac{d\delta}{F} = \int_0^1 \frac{d\left(\frac{1}{E}\right)dx}{dx} = \frac{1}{E} \quad \text{Equação 34}$$

Considerando que as deformações do material sejam pequenas, pode-se considerar verdade que:

$$d\delta = \varepsilon dx \quad \text{Equação 35}$$

Substituindo a Equação 35 em 34, tem-se:

$$\int_0^1 \frac{\varepsilon dx}{F} = \frac{1}{E} \quad \text{Equação 36}$$

Considerando que a carga total aplicada sobre o compósito seja igual à soma das cargas suportadas por todas as fases constituintes, de forma que:

$$F = \sigma_1 A_1 + \sigma_2 A_2 \quad \text{Equação 37}$$

onde $A_2 = A_2(x)$ e $A_1 = (1 - A_2(x))$. Assim, considerando que as deformações sejam as mesmas em todas as fases, e que o compósito como um todo não saia do limite elástico, tem-se que:

$$\sigma_1 = E_1 \varepsilon \quad e \quad \sigma_2 = E_2 \varepsilon \quad \text{Equação 38}$$

Substituindo a Equação 38 na Equação 37, e rearranjando:

$$F = E_2 \varepsilon A_2(x) + E_1 \varepsilon (1 - A_2(x)) \quad \text{Equação 39}$$

Substituindo a Equação 39 na Equação 36, e integrando, chega-se a relação:

$$\frac{1}{E} = \int_0^1 \frac{\varepsilon dx}{E_2 \varepsilon A_2(x) + E_1 \varepsilon (1 - A_2(x))} \quad \text{Equação 40}$$

Considerando como verdadeira a relação $A = A_1 + A_2(x) = 1$:

$$\frac{1}{E} = \int_0^1 \frac{dx}{E_1 + (E_2 - E_1) A_2(x)} \quad \text{Equação 41}$$

Por fim, considerando que a fase 1 seja uma matriz e a fase 2 uma partícula dispersa, pode-se substituir E_1 por E_m e E_2 e A_2 por E_d e A_d respectivamente, chega se então a:

$$\frac{1}{E} = \int_0^1 \frac{dx}{E_m + (E_d - E_m) A_d(x)} \quad \text{Equação 42}$$

A abordagem desenvolvida neste trabalho considerou um compósito formado por unidades de repetição. A matriz e partícula forma uma célula representada na Figura 13. Uma partícula cúbica de lado igual a l é contida centrada no interior de uma célula unitária do compósito de lado s .

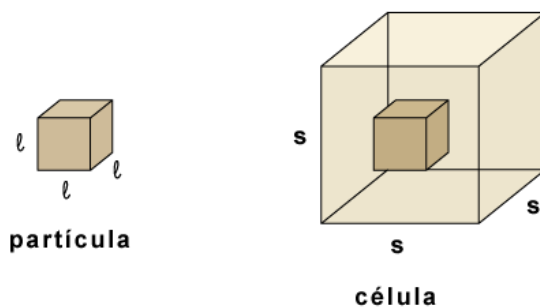


Figura 13 - Representação de uma inclusão cúbica em uma célula unitária do compósito proposto.

Foi adotada uma abordagem cúbica com a finalidade de aproximar a realidade do compósito proposto. Os cubos serão obtidos pelo processamento por guilhotina das espumas oriundas de descarte. A Figura 14 mostra um corte transversal mostrando uma inclusão de espuma rígida de poliuretano que utiliza hidrocarbonetos como agente de expansão no interior de uma matriz também de espuma rígida de poliuretano, que usa apenas água como agente de expansão.

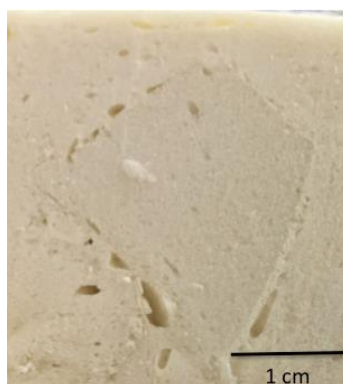


Figura 14 - Corte revelando inclusão cúbica em compósito PU/PU.

A lei das misturas revela que a propriedade mecânica de uma célula (P_c) em um compósito será o somatório das propriedades de seus constituintes, neste caso matriz (P_m) e partícula (P_p). Tem-se então que:

$$P_c = P_m + P_p \quad \text{Equação 43}$$

Considerando que seja aplicada uma força uniaxial no sentido transversal, pode se considerar, portanto:

$$F_c = F_m + F_p \quad \text{Equação 44}$$

em que F_c , F_m e F_p sejam as forças aplicadas no compósito, na matriz e na partícula respectivamente. Assumindo que $F = \sigma A$, tem-se que:

$$\sigma_c \cdot A_c = \sigma_m \cdot A_m + \sigma_p \cdot A_p \quad \text{Equação 45}$$

Considerando a geometria apresentada na Figura 13, e que as áreas da matriz, partícula e célula sejam respectivamente $s^2 - l^2$, l^2 e s^2 , pode-se reescrever a Equação 45 isolando σ_c :

$$\sigma_c = -\frac{l^2}{s^2} \sigma_m + \frac{l^2}{s^2} \sigma_p + \sigma_m \quad \text{Equação 46}$$

Novamente, considerando a geometria apresentada na Figura 13, os volumes da matriz, partícula e célula serão respectivamente s^3 , l^3 e s^3 . A fração volumétrica de partículas (v) será igual a l^3/s^3 , pode-se finalmente reescrever a Equação 46 em termos de v :

$$\sigma_c = -v^{2/3} \sigma_m + v^{2/3} \sigma_p + \sigma_m \quad \text{Equação 47}$$

Assumindo que $\sigma = E \cdot \varepsilon$, e que o alongamento no sentido transversal seja igual para matriz e partícula, pode se expressar a relação acima como:

$$E_c = -v^{2/3} E_m + v^{2/3} E_p + E_m \quad \text{Equação 48}$$

Aqui E_c , E_m e E_p são respectivamente os módulos de elasticidade do compósito, da matriz e do particulado. Finalmente, analisando o sentido longitudinal e assumindo novamente a *Lei das Misturas* como verdadeira e que $\varepsilon = \delta/L$, tem se que:

$$\varepsilon_c L_c = \varepsilon_m L_m + \varepsilon_p L_p \quad \text{Equação 49}$$

Novamente, considerando a geometria proposta na Figura 13 para a substituição em relação à fração volumétrica do particulado, pode-se expressar como:

$$\varepsilon_c = -v^{1/3} \varepsilon_m + v^{1/3} \varepsilon_p + \varepsilon_m \quad \text{Equação 50}$$

Substituindo a relação $\varepsilon = \sigma/E$ e considerando que a tensão seja distribuída igualmente entre matriz e partícula, tem-se que:

$$E_c = \frac{E_p E_m}{v^{1/3} E_m - v^{1/3} E_p + E_p} \quad \text{Equação 51}$$

Por fim, considerando que a rigidez das partículas limite a rigidez do compósito na direção longitudinal, pode-se considerar que E_c na direção longitudinal seja igual a E_p , então pode-se fazer as substituições cabíveis na Equação 51, e por fim expressar o modelo como:

$$E_c = -v^{2/3} E_m + \frac{v^{2/3} E_p E_m}{(E_m - E_p) v^{1/3} + E_p} + E_m \quad \text{Equação 52}$$

O módulo de Young resultante é dependente dos módulos da matriz e partículas, mas também da fração volumétrica ocupada pelas partículas na matriz. A alta dependência da geometria nas propriedades do compósito é relevante pela facilidade de controlar durante o processamento a fração volumétrica das partículas na matriz. Mais detalhes serão discutidos sobre esse tópico junto aos resultados experimentais.

A equação desenvolvida não se limita a nenhuma classe de materiais, mas sim a estruturas celulares com unidades de repetição cúbicas. Como condição de contorno, v deve estar contido no intervalo de 0 a 1. Não são consideradas neste modelo, possíveis imperfeições na estrutura oriundas do processamento como orientação celular e porosidade.

4.2. EXPANSÃO DO MODELO PARA A CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Uma abordagem com intuito de estimar a condutividade térmica dos compósitos particulados foi desenvolvida em termos da resistividade térmica (R_{th}). Para este modelo foi considerado a mesma célula unitária abordada no capítulo anterior, mas desta vez para as tratativas matemáticas a célula foi dividida em três fatias, o que está representado na Figura 15.

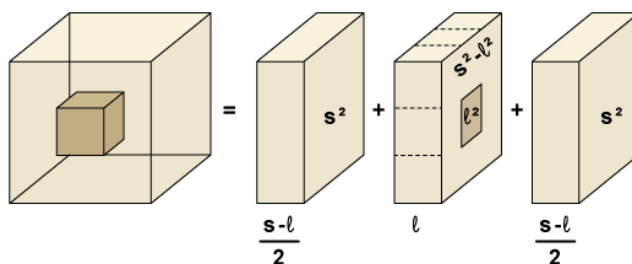


Figura 15- Divisão da célula do compósito PU/PU para consideração matemática no cálculo do isolamento térmico.

A literatura já apresentada demonstrou que para a determinação da condutividade em compósitos uma analogia com a *Lei de Ohm* pode ser utilizada. Neste caso, a resistividade da célula será igual à soma das três fatias, e a resistividade da fatia central pode ser calculada de maneira análoga a um circuito com resistências em paralelo. Portanto, a analogia com a resistividade elétrica pode ser representada como:

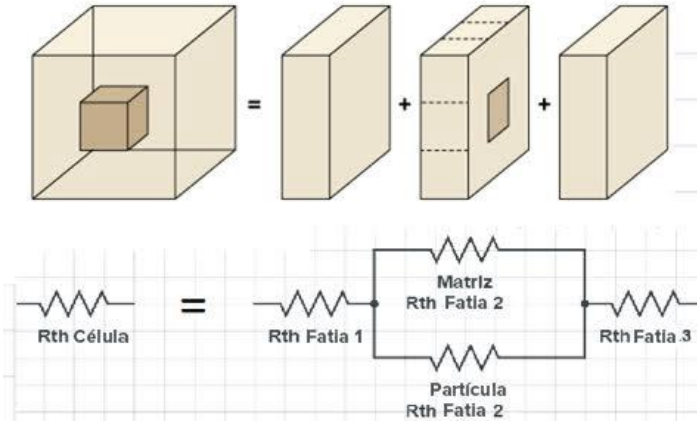


Figura 16 - Analogia à Lei de Ohm para cálculo de condutividade térmica.

Representando a resistividade da célula da primeira fatia, da segunda fatia e da terceira fatia como R_c , R_1 , R_2 e R_3 respectivamente, tem-se que:

$$R_c = R_1 + R_2 + R_3 \quad \text{Equação 53}$$

Como as fatias 1 e 3 são iguais, as suas resistividades também serão as mesmas. Já a resistividade da fatia 2 será uma função das parcelas de resistividade da matriz (R_{2m}) e da partícula (R_{2p}). Considerando a geometria proposta na Figura 15 e que k_m e k_p sejam as condutividades térmicas da matriz e da partícula, tem se que:

$$R_1 = R_3 = \frac{\left(\frac{s - l}{2} \right)}{k_m \cdot s^2} \quad \text{Equação 54}$$

$$R_2 = \frac{R_{2m} \cdot R_{2p}}{R_{2m} + R_{2p}} \quad \text{Equação 55}$$

$$R_2 = - \frac{l}{l^2 k_m - l^2 k_p - s^2 k_m} \quad \text{Equação 56}$$

Portanto, a resistência térmica da célula será:

$$R_c = \frac{\left(\frac{s-l}{2} \right)}{k_m \cdot s^2} - \frac{l}{l^2 k_m - l^2 k_p - s^2 k_m} + \frac{\left(\frac{s-l}{2} \right)}{k_m \cdot s^2} \quad \text{Equação 57}$$

A resistência térmica da célula também pode ser calculada como:

$$\frac{\Delta T \cdot k \cdot A_c}{x} = \frac{\Delta T \cdot k_c \cdot s^2}{s} = \frac{\Delta T}{R_c} \quad \text{Equação 58}$$

Substituindo o valor calculado da Equação 58 na Equação 57, isolando o valor de k_c e novamente considerando a fração volumétrica da partícula, chega-se ao valor de:

$$k_c = - \frac{\left((k_m - k_p) v^{2/3} - k_m \right) k_m}{\left(-k_m + k_p \right) v^{2/3} + (v+1) k_m - v k_p} \quad \text{Equação 59}$$

A equação 59 mostra que a condutividade térmica resultante é dependente das condutividades de matriz e partículas, mas também da fração volumétrica ocupada pelas partículas na matriz. A dependência da geometria é especialmente interessante, pois durante a aplicação, a fração volumétrica das partículas é facilmente controlada durante o processamento. Mais

detalhes serão discutidos sobre esse tópico junto aos resultados experimentais.

A equação desenvolvida não se limita a nenhuma classe de materiais, mas sim a estruturas celulares com unidades de repetição cúbicas. Como condição de contorno, v deve estar contido no intervalo de 0 a 1. Não são consideradas neste modelo possíveis imperfeições na estrutura oriundas do processamento, como orientação celular e porosidade.

5. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

5.1. MATERIAIS

Para validar o modelo matemático, um procedimento experimental foi programado. A matriz foi composta por uma formulação de poliuretano constituída por dois componentes, MDI e polioliol formulado. Para o MDI foi usado o *grade* comercial Desmodur 44 V 20 da Covestro, já o polioliol foi o Voratec SD 422 da Dow.

Foram usadas três configurações de partículas com formulações de poliuretano distintas. A Partícula A foi preparada com as mesmas matérias primas da matriz. A Partícula B foi do mesmo *grade* de MDI da matriz, porém foi usado o polioliol formulado DSD308 da Dow com um blenda de ciclopentano e isopentano (*grade* 70/30 da Haltermann.) Por fim, a Partícula C foi constituída novamente pelo mesmo MDI e pelo polioliol DSD 275 da Dow usando HCFC 141b (Solkane 141b da Solvay) como agente expensor. A Tabela 1 apresenta as relações mássicas para cada formulação empregada neste procedimento experimental.

Tabela 1 – Relações mássicas de matérias primas utilizadas no procedimento experimental.

		Partícula			Matriz
Formulação		A	B	C	D
Polioliol	DSD308		37%		
	SD 422	35%			35%
	DSD275			35%	
MDI	44V20	65%	57%	55%	65%
Agente	Cicloisopentano		5%		
Expensor	HCFC141b			10%	

5.2. COESPUMAÇÃO DOS COMPÓSITOS

As amostras dos compósitos analisados foram preparadas pelo método da coespumação. Este método de processamento utiliza pedaços de uma espuma rígida previamente espumada dispersos na cavidade a ser

preenchida pela espumação de uma segunda espuma rígida. O material resultante é um compósito de duas fases com propriedades distintas em que as partículas são provenientes dos pedaços da primeira espuma e a matriz é formada pela segunda espuma.

O processamento começa com a preparação dos pedaços de espuma que constituiriam as partículas no compósito. Nesses casos, os mesmos foram cortados manualmente em cubos de lado igual a 2 cm, conforme Figura 17(a). Esses cubos são dispostos na cavidade do molde de poliuretano (Figura 17(b)). O molde utilizado possui uma cavidade de 2 litros (200x200x50mm) e foi aquecido a 60 °C. A relação entre o volume de cubos na cavidade serviu de base para o volume de partículas no compósito final.

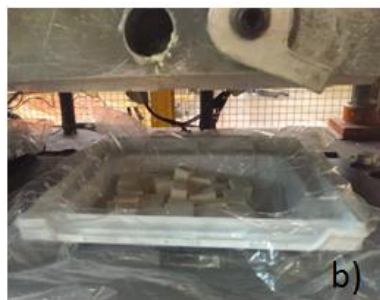


Figura 17 – Processamento do compósito coespumado (a) partículas preparadas. (b) configuração do molde preparado para a injeção.

Finalmente, a segunda espuma é injetada no molde, conforme Figura 18(a). Durante a espumação, os espaços entre as partículas da primeira espuma são preenchidos, formando assim a matriz do compósito. Foi utilizada uma injetora de alta pressão para espumação de poliuretano da marca Hennecke, a uma vazão de 260 g/s, pressão manométrica de 140 bar e temperatura das matérias-primas de 25°C. O compósito foi desmoldado após 6 min e, por fim, o bloco do compósito foi aprontado para a aplicação. A Figura 18 (b) apresenta o aspecto final do bloco de compósito.

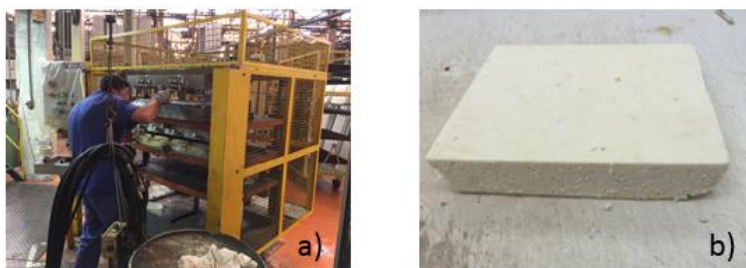


Figura 18 – Processamento do compósito coespumado. (a) Injeção da segunda espuma. (b) Bloco de compósito após a cura da segunda espuma.

O diagrama apresentado na Figura 19 sumariza as etapas de processamento de compósitos particulados PU/PU.



Figura 19 – Diagrama mostrando as principais etapas do processamento de compósitos particulados por coespumação de espumas rígidas PU/PU.

5.3. CARACTERIZAÇÃO

Foram avaliadas as propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos com a finalidade de validar e comprovar a assertividade do modelamento matemático desenvolvido. Para tal, mediu-se o módulo de elasticidade e a condutividade térmica em diferentes configurações de compósitos particulados de espumas rígidas PU/PU.

5.3.1. Determinação do Módulo de Elasticidade

A determinação do módulo de elasticidade seguiu as indicações da norma técnica ASTM D 1621-00, a qual determina os procedimentos e metodologias com o escopo que cobre os plásticos rígidos celulares, como as espumas rígidas de poliuretano ³⁶.

Os compósitos foram preparados conforme o capítulo anterior. Dos blocos de compósito, foram cortados cilindros com raio de 30 mm e altura de 25 mm.

Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaio universal modelo Instron 3369, a uma taxa de compressão constante igual a 2,5 mm/min, até a altura da amostra reduzir 10% de sua altura inicial. A Figura 20 apresenta uma curva de compressão genérica com os pontos demarcados para o cálculo do módulo de elasticidade.

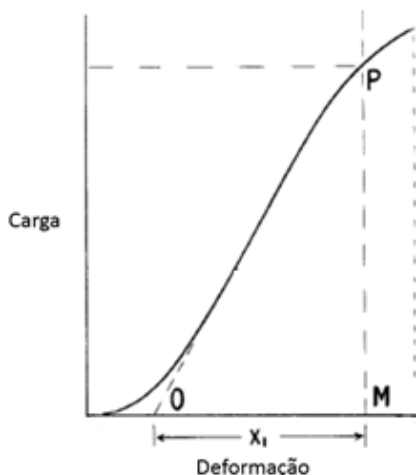


Figura 20- Curva genérica de um plástico celular sobre compressão usada para o cálculo do módulo de elasticidade.³⁶

O módulo de elasticidade pode ser determinado pela Equação 60, em que E é o módulo de elasticidade em Pa, W é a carga em N aplicada no ponto P na Figura 20, H a altura inicial da amostra em metros. A é a área inicial da base da amostra em m² e D a deformação, neste caso, a distância na Figura 20 entre os pontos O e M; em m.

$$E = \frac{WH}{AD} \quad \text{Equação 60}$$

5.3.2. Determinação da Condutividade Térmica

A determinação da condutividade térmica seguiu as indicações da norma técnica ASTM C518-02, a qual determina os procedimentos com o pelo método de placa quente ³⁷.

Os compósitos foram preparados conforme o capítulo anterior. Dos blocos de compósito, foram cortadas placas de faces quadradas de lado igual a 200 mm e altura igual a 30 mm. Para garantir planicidade entre as superfícies, as amostras foram preparadas com o auxílio de uma serra fita.

O equipamento usado para a determinação da condutividade térmica foi o Laser Comp Focus 200, apresentado na Figura 21. O método prevê que a leitura seja feita a uma temperatura média entre as placas de 24 °C. As placas estavam ajustadas as temperaturas de 10 e 38 °C.



Figura 21 - Laser Comp Focus 200, aparelho utilizado para a medição de condutividade térmica.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Foram usados nesta estratégia de experimentação três formulações de espuma rígida de poliuretano. Essas espumas foram caracterizadas conforme metodologia descrita nos capítulos anteriores. O módulo elástico foi medido em 5 amostras para cada formulação. Os resultados indicaram um valor médio de 2,05, 1,36 e 1,54 MPa para as formulações A, B e C respectivamente. Esses resultados estão mostrados na Figura 22.

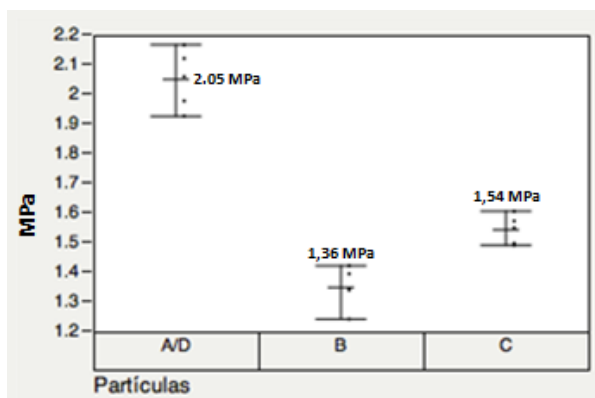


Figura 22 – Módulo de elasticidade das três formulações de espuma rígida de poliuretano utilizadas na estratégia de amostragem deste experimento.

Os resultados de condutividade para as matérias primas puras foram de 23,89, 20,37 e 18,86 mW/mK para as formulações A, B e C respectivamente. Esses resultados estão na Figura 23.

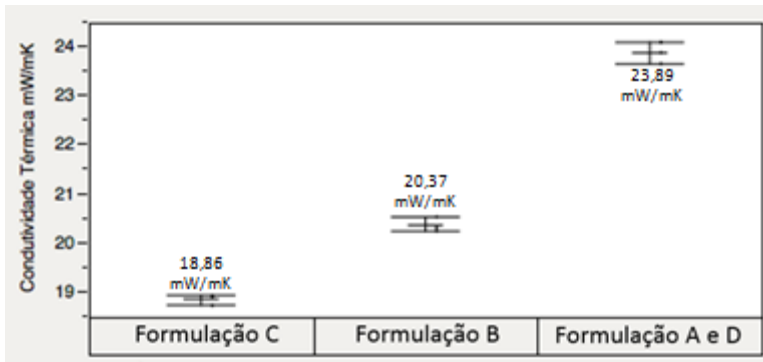


Figura 23 – Resultados condutividade térmica das formulações utilizadas nas análises experimentais.

6.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS

Foram simuladas algumas configurações genéricas de propriedade dos compósitos, visando entender a aplicabilidade e limitações do modelo. Os dados experimentais foram, por fim, comparados aos resultados de simulação com o intuito de conferir a representatividade do modelo.

A Equação 61, deduzida anteriormente, foi utilizada para esta simulação, em que v representa a fração volumétrica das partículas no compósito, E_c , E_m e E_p são os módulos de elasticidade do compósito, matriz e partículas respectivamente.

$$E_c = -v^{2/3} E_m + \frac{v^{2/3} E_p E_m}{(E_m - E_p) v^{1/3} + E_p} + E_m \quad \text{Equação 61}$$

Simularam-se duas situações, a variação da propriedade da matriz e das partículas que compõe o compósito. Primeiramente, simulou-se um compósito formado pela espumação da matriz com módulo de 1 MPa e com

três configurações de fase particulada 0,1, 1 e 2 MPa. A fração volumétrica das partículas representa a porcentagem de espuma particulada na matriz. Os resultados encontrados estão apresentados na Figura 24.

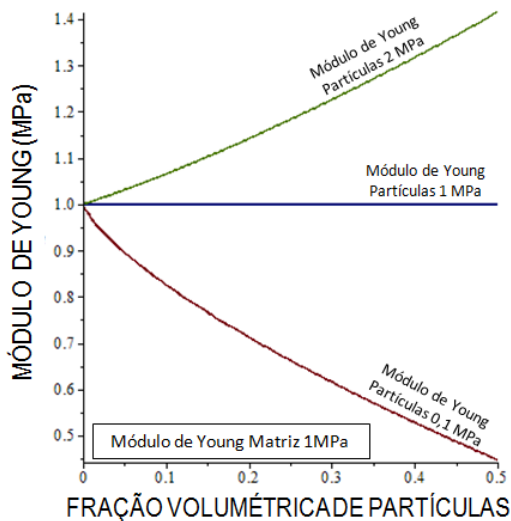


Figura 24 – Simulação do comportamento do módulo elástico de um compósito PU/PU com adição de partículas com diferentes módulos.

Foi possível também analisar o efeito da variação do módulo da matriz no módulo do compósito. Para isso, foi simulado um compósito com partículas de PU com módulo de 1 MPa e matriz espumada com módulo variando de 0,1, 1 e 2 MPa, cujos resultados estão apresentados na Figura 25.

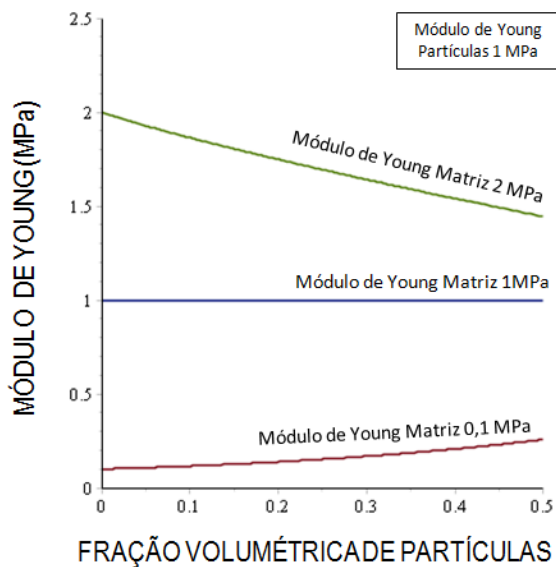


Figura 25 – Simulação do comportamento do módulo elástico de um compósito PU/PU com variação do módulo.

Para avaliar os resultados do modelo, uma estratégia experimental foi desenvolvida. Prepararam-se compósitos seguindo a árvore de amostragem representada na Figura 26, em que para uma mesma matriz três configurações de partículas e duas frações volumétricas foram abordadas.

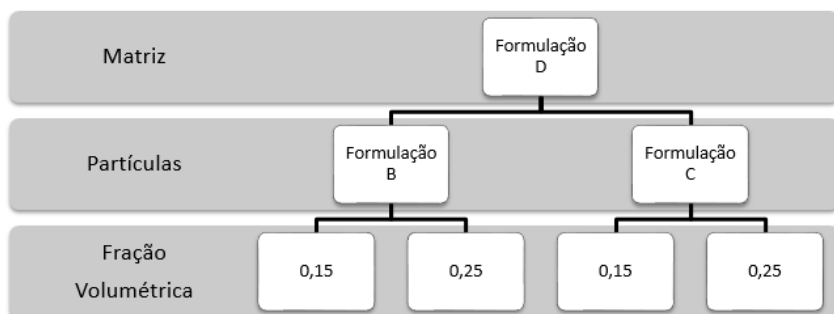


Figura 26 – Estratégia de amostragem confrontada com o modelo matemática para o módulo de elasticidade.

Foram preparados dois blocos de compósito para cada configuração prevista na estratégia de amostragem. Aleatoriamente, foram retiradas, com o auxílio de uma furadeira serra copo, três amostras por bloco, cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados experimentais para módulo de Young.

Formulação Matriz	Formulação Partículas	Fração Volumétrica Partículas	Módulo de Young MPa	Bloco		Configuração	
				Média MPa	Desvio Padrão	Média MPa	Desvio Padrão
D	B	15	1,92	1,94	0,05	1,95	0,01
D	B	15	2,01				
D	B	15	1,90				
D	B	15	1,90	1,96	0,04		
D	B	15	2,00				
D	B	15	1,97				
D	B	25	1,81	1,83	0,06	1,80	0,03
D	B	25	1,76				
D	B	25	1,91				
D	B	25	1,71	1,78	0,06		
D	B	25	1,86				
D	B	25	1,76				
D	C	15	2,06	1,96	0,10	1,99	0,03
D	C	15	1,83				
D	C	15	2,00				
D	C	15	2,06	2,02	0,04		
D	C	15	2,03				
D	C	15	1,97				
D	C	25	1,79	1,87	0,07	1,89	0,02
D	C	25	1,85				
D	C	25	1,96				
D	C	25	2,01	1,92	0,10		
D	C	25	1,77				
D	C	25	1,97				

Simularam-se, usando o modelo desenvolvido e os valores de módulo de Young encontrados na caracterização das matérias primas, as configurações de compósito apontadas na estratégia experimental. Primeiramente, foram plotados todos os dados e a simulação juntos, cujos resultados podem ser observados na Figura 27.

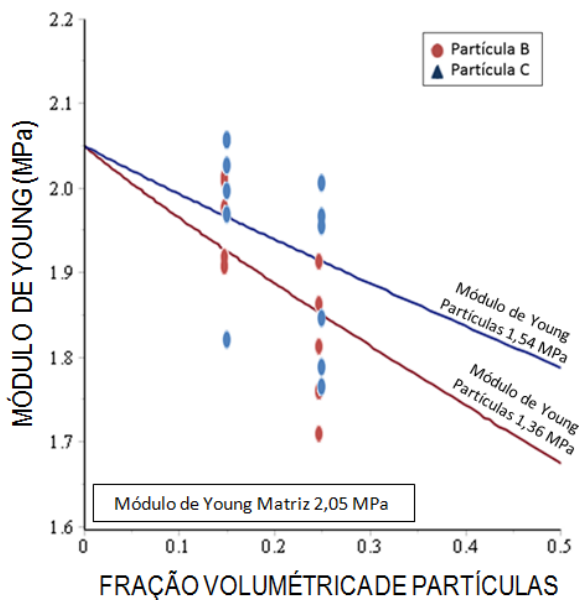
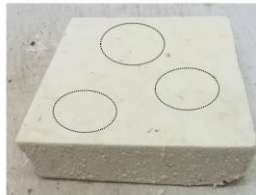


Figura 27 - Dados experimentais plotados frente à previsão do modelo para módulo de Young. Linhas representam o modelo matemático e pontos os dados experimentais.

Como visto na Figura 27, a dispersão dos dados é elevada, o que compromete a avaliação do modelo. Uma provável causa para esta dispersão é a falta de homogeneidade das partículas na matriz nas amostras de compósito avaliadas. Embora seja relativamente fácil controlar a fração volumétrica de partículas no bloco de compósito através do método de processamento, não há garantia da homogeneidade dessa dispersão. Não há restrição para movimentação das partículas durante a injeção da segunda espuma. Portanto, é previsível que amostras retiradas aleatoriamente do bloco apresentem uma dispersão de resultados. A Figura 28 apresenta essa problemática.



Fração volumétrica do compósito é resultado da fração volumétrica das partículas e da cavidade.



Amostras para ensaio de compressão são retiradas aleatoriamente do bloco de compósito



Pela falta de homogeneidade das partículas na matriz, a fração volumétrica da amostra não é igual a fração volumétrica do compósito

Figura 28 - Problemática da falta de homogeneidade das partículas na matriz para avaliação do módulo de Young.

É também esperado que a média aritmética dos valores encontrados para cada bloco e a média aritmética para cada configuração sejam mais representativas para caracterizar o módulo de Young da configuração dos compósitos. Para isso, foram plotadas na Figura 29 as médias aritméticas dos blocos frente à previsão do modelo.

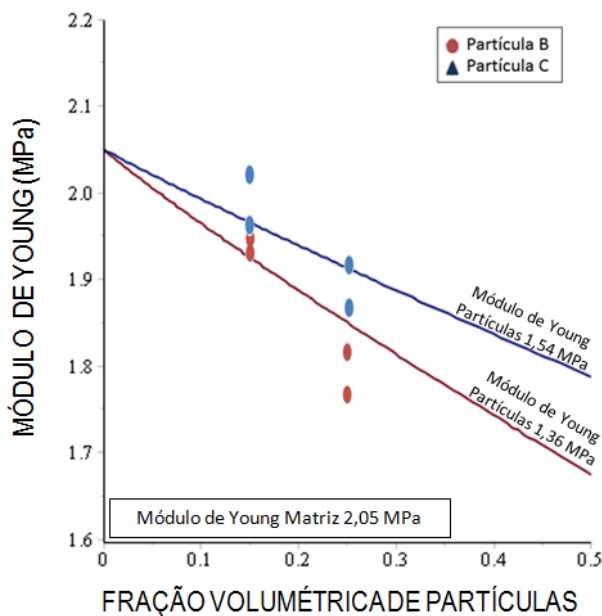


Figura 29 - Média por bloco frente ao modelo para módulo de Young. Linhas representam o modelo matemático e pontos, as médias dos dados experimentais.

Quanto maior a relação entre o volume testado e o volume do bloco, maior a proximidade dos valores simulados com os resultados experimentais. Levando isso em consideração, o modelo demonstrou boa representatividade da realidade, com resultados aceitáveis comparados aos dados experimentais.

Por fim, os resultados do modelo proposto foram confrontados frente aos outros modelos encontrados na literatura para compósitos particulados. Foram usados os valores da média dos blocos para cada configuração de compósito para o modelo proposto. Os resultados simulados para os três modelos assim como os valores obtidos experimentalmente podem ser encontrados na Figura 30.

Como pode ser analisado, o modelo proposto apresenta resultados similares a outros modelos, sendo uma alternativa válida. Os resultados

simulados frente aos resultados experimentais tiveram uma discrepância máxima de apenas 4% para o intervalo aqui medido.

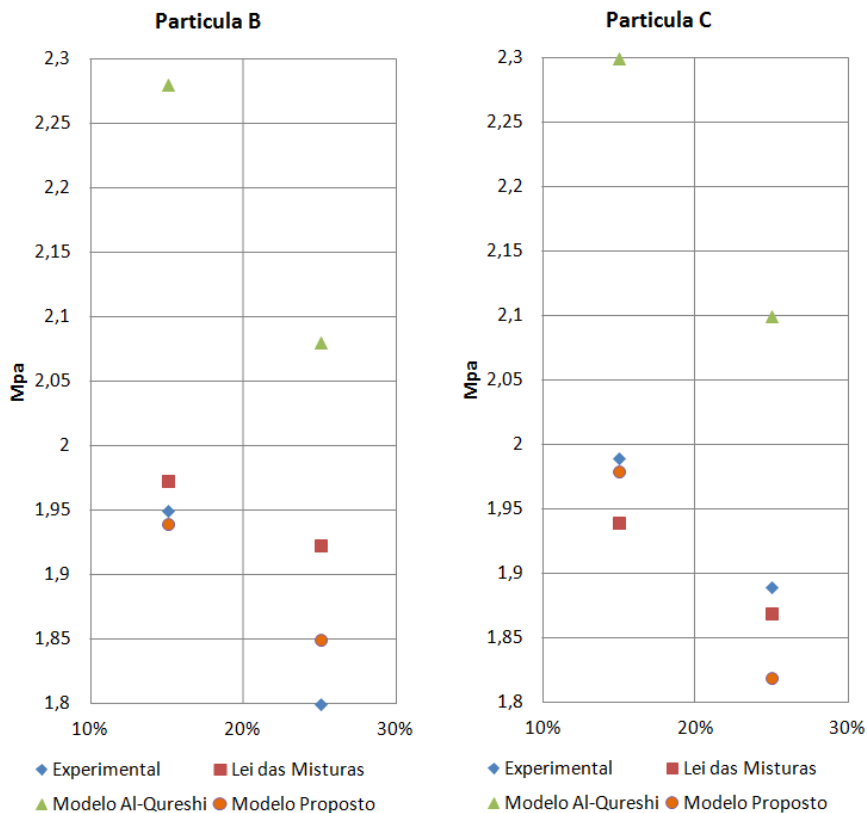


Figura 30 - Comparação entre modelos para compósitos particulados frente ao modelo proposto.

6.3. PROPRIEDADES TÉRMICAS

Foram simuladas algumas configurações de propriedade dos compósitos, visando entender a aplicabilidade e limitações do modelo. Os dados experimentais foram por fim comparados aos resultados de simulação com o intuito de conferir a representatividade do modelo.

A Equação 61, deduzida anteriormente, foi utilizada para esta simulação, em que v representa a fração volumétrica das partículas no compósito, k_c , k_m e k_p são as condutividades térmicas do compósito, matriz e partículas respectivamente.

$$k_c = - \frac{\left((k_m - k_p) v^{2/3} - k_m \right) k_m}{\left(-k_m + k_p \right) v^{2/3} + (v + 1) k_m - v k_p} \quad \text{Equação 62}$$

Simulou-se na Figura 31 um compósito com condutividade térmica em matriz de 23 mW/mK e partículas variando 17, 20, 23 e 26 mW/mK.

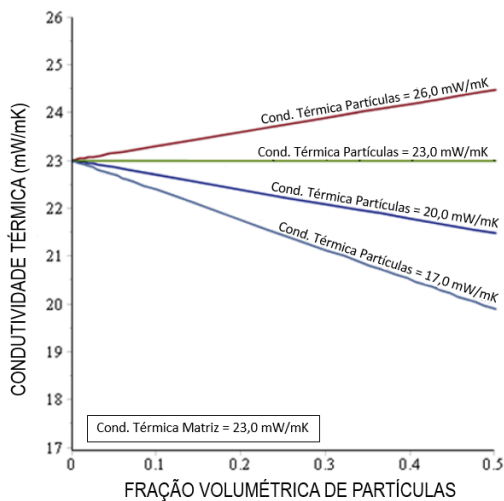


Figura 31 - Comportamento da condutividade térmica de um compósito PU/PU com variação na condutividade das partículas.

Uma segunda análise determinou o comportamento da condutividade térmica de uma série de composições de compósitos em que as partículas foram mantidas com 20 mW/mK e a matriz variou entre 17,20,23 e 26 mW/mK.

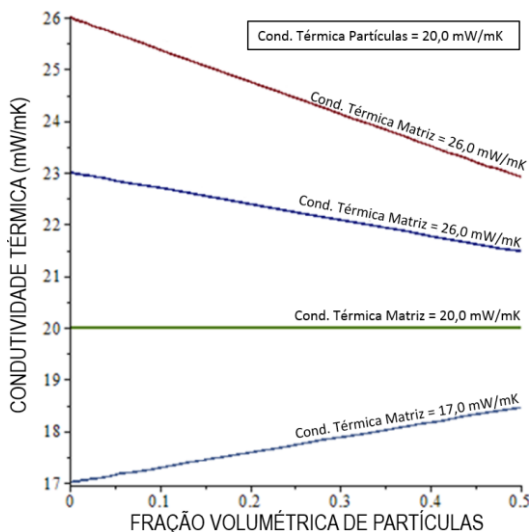


Figura 32 - Comportamento da condutividade térmica de um compósito PU/PU com variação na condutividade da matriz.

Por fim, resultados experimentais foram confrontados com os resultados do modelo com o intuito de validar o modelo. Primeiramente, foram confeccionados compósitos com matriz de formulação D e partículas variando entre as composições B e C. Os resultados encontrados estão representados na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultados experimentais para condutividade térmica com variação na composição das partículas.

Formulação Matriz	Formulação Partículas	Porcentagem Partículas	Condutividade Térmica Compósito	Média	Desvio Padrão
		%	mW/mK	mW/mK	
D	B	15	23,35	23,45	0,10
D	B	15	23,58		
D	B	15	23,43		
D	B	25	23,13	23,1	0,19
D	B	25	22,85		
D	B	25	23,31		
D	C	15	23,19	23,16	0,19
D	C	15	23,38		
D	C	15	22,91		
D	C	25	22,65	22,68	0,30
D	C	25	23,06		
D	C	25	22,33		

Esses resultados foram confrontados com o comportamento previsto pelo modelo. Para isso, foi simulado um compósito com condutividade térmica de matriz igual a 23,89 mW/mK e partículas de 20,37 e 18,86 mW/mK, representando partículas das formulações B e C respectivamente. A Figura 33 apresenta os resultados encontrados com a previsão do modelo.

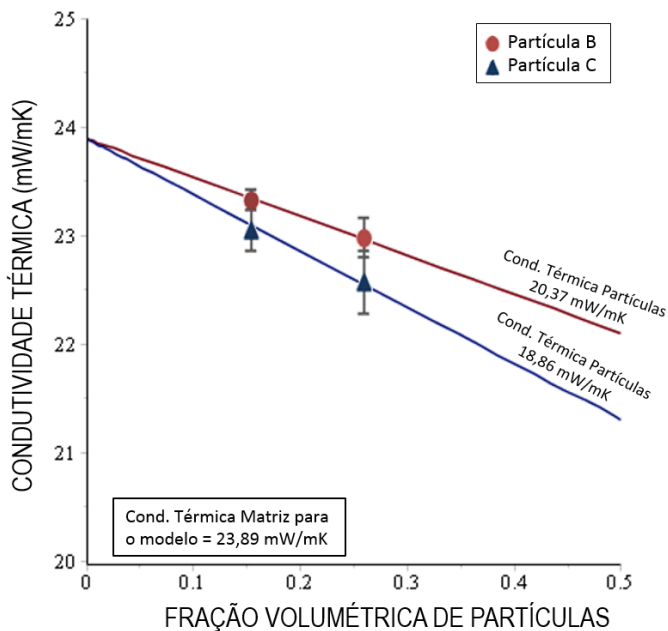


Figura 33 - Comparação do modelo com resultados experimentais para a condutividade térmica variando a formulação das partículas. Linhas representam o modelo matemático e pontos, os dados experimentais.

A simulação realizada a partir do modelo matemático apresentou boa assertividade da condutividade térmica para todas as configurações de compósitos testados. Diferentemente da problemática com o modelo para módulo de Young, as amostras de condutividade térmica, por serem relativamente maiores frente à dimensão do bloco fabricado, apresentam diretamente valores representativos do compósito.

Uma segunda análise foi feita para avaliar as condições de processamento e a possibilidade de aplicar maiores porcentagens de partículas na matriz. Para tal, prepararam-se compósitos usando matriz e partículas constituídas das formulações A e D, ou seja, a mesma formulação

de poliuretano. A estratégia de amostragem para essa análise está representada na Figura 34 e os resultados estão mostrados na Tabela 4.

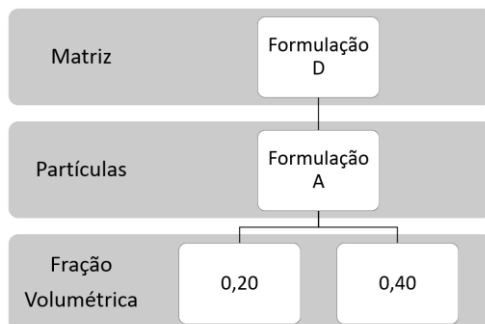


Figura 34 - Estratégia de amostragem avaliação processamento frente a fração volumétrica.

Tabela 4 – Resultados experimentais para condutividade térmica com variação na porcentagem de partículas.

Formulação Matriz	Formulação Partículas	Porcentagem Partículas	Condutividade Térmica Compósito	Média	Desvio Padrão
		%	mW/mK	mW/mK	
D	A	0	23,89	23,84	0,05
D	A	0	23,78		
D	A	20	23,76	23,83	0,06
D	A	20	23,89		
D	A	40	25,12	25,06	0,07
D	A	40	24,99		

Por fim, os resultados experimentais foram confrontados com a previsão dada pelo modelo, o que pode ser visto na Figura 35.

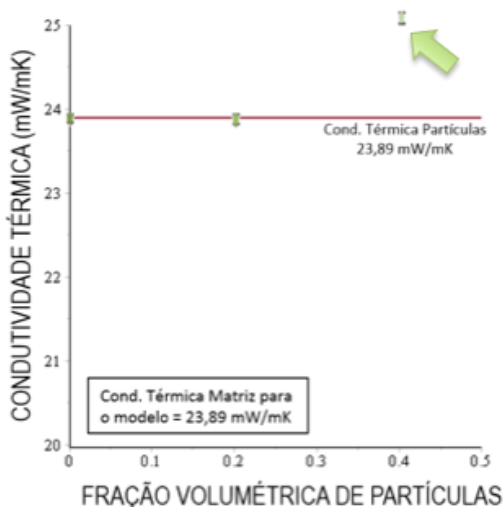


Figura 35 - Comparação do modelo com resultados experimentais para a condutividade térmica variando a fração volumétrica das partículas.

O modelo previu com exatidão a condutividade térmica dos compósitos particulados até considerável porcentagem de partículas, porém com 40% (indicado na Figura 35 por uma seta) de partículas os valores previstos e medidos apresentaram discrepância de 5%. Foi atribuída essa diferença ao aumento de porosidade no compósito, uma vez que a espumação da matriz é desfavorecida quanto maior a porcentagem da fase particulada. A Figura 36 mostra o comparativo entre o empacotamento e o preenchimento da espumação entorno das partículas nos compósitos com 20% de partícula (a) e 40% (b).

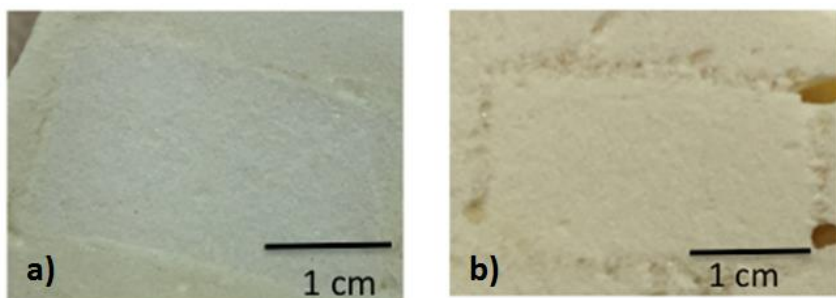


Figura 36 – Preenchimento da espumação da matriz em torno das partículas em um compósito com 20% (a) e 40% (b) de partículas.

7. CONCLUSÕES

O método de reaproveitamento de espumas rígidas de poliuretano por coespumação se mostrou promissor. Foi possível retornar ao ciclo produtivo até 40% de material destinado ao descarte ao processamento de novas espumas. Esse alto valor, quando comparado com outras alternativas de processamento, favorece a viabilidade econômica da proposta.

Foram desenvolvidos modelos matemáticos para a simulação do módulo de Young e da condutividade térmica dos compósitos particulados. Os modelos consideraram aspectos geométricos dos compósitos produzidos por coespumação.

Os modelos foram bem-sucedidos na simulação de diferentes configurações de compósitos. Através da variação das propriedades e quantidade das fases constituintes, foi possível prever o módulo de Young e a condutividade térmica dos compósitos.

Valores simulados e resultados experimentais foram confrontados para a validação dos modelos. Para frações volumétricas testadas de até 25% de fase particulada o modelo para módulo de Young mostrou boa conformidade. Já o modelo para condutividade térmica foi confrontado a resultados experimentais de até 40% de fase particulada, com valores divergindo em apenas 5% entre teoria e experimentação.

Os modelos aqui desenvolvidos podem ser usados para favorecer a viabilidade econômica de produtos processados por coespumação. Pois, com o conhecimento das propriedades e quantidades das fases constituintes é possível ter a previsão das propriedades finais dos blocos produzidos. Isso agrega valor aos produtos, pois permite a especificação de propriedades e garante o enquadramento em classes comerciais de materiais para isolamento térmico.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os seguintes tópicos foram identificados com potencial para estudos futuros;

- Investigar limites de processabilidade do compósito em relação ao aumento do percentual volumétrico de partículas na matriz e a relação da porosidade nos compósitos.
- Avaliar a assertividade do modelo frente a configurações de compósito com diferentes matrizes.
- Avaliar o modelo para diferentes geometrias de fase particulada.
- Expandir o modelo em relação a múltiplas configurações de fases particuladas simultâneas em um mesmo compósito.
- Estudar o comportamento da interface matriz/ partículas e sua influência nas propriedades do compósito.

9. REFERÊNCIAS

- 1 GIBSON, L., ASHBY, M.F. **Cellular Solids**. Cambridge University Press, 1997.
- 2 COMPANY, BAIN &. **Potencial de diversificação da indústria química Brasileira. Relatório 4 - Poliuretanos e seus intermediários**. Rio de Janeiro, 2014 Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_Relat4_Poliuretanos_e_intermediarios_v51.pdf>. Acesso em 01/02/2016
- 3 KOSSAKA, J. **Método de reciclagem de espuma rígida de poliuretano de refrigeradores e congeladores de uso doméstico** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba: UFPR, 2004.
- 4 LUCKMANN, L. **Reciclagem de Resíduos de espuma rígida de poliuretano através da incorporação de polímeros termoplásticos, ABS, PS e PS**. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville, 2005.
- 5 GIBSON, L., ASHBY, M.F., HARLEY, B. **Cellular Materials in Nature and Medicine**. Cambridge University Press, 2010.
- 6 ASHBY, M.F. **The Mechanical Properties of Cellular Solids**. Metallurgical Transactions. v. 14a, p. 1755-1769, 1983.
- 7 ASHIDA, K. **Polyurethane and Related Foams: Chemistry and Technology**. CRC Press, United States of America, 2006.
- 8 BORDA, J, PÁSZTOR, G., ZSUGA, M. **Glycolysis of polyurethane foams and elastomers**. Polymer Degradation and Stability, Hungary, v. 68, p. 419-422, 2000.
- 9 SZYCHER, M. **Handbook of polyurethanes**. Washington: CRC Press, 1999.

- 10 ALIMENA, M.A.L. **Estudo comparativo do coeficiente de condutividade térmica de espuma rígida de poliuretano obtida por reciclagem mecânica e química.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: PUCRS, 2009.
- 11 RIBEIRO, C.C.E. **Reciclagem química de espumas de poliuretano.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Campinas: UNICAMP, 2010.
- 12 ELWELL, M. J. et al. **Rigid Polyurethane Foams.** CRC Press LLC, New York, 2004.
- 13 MILLS, N. **Polymer Foams Handbook,** Elsevier, New York, p. 85–114, 2007.
- 14 IONESCU, M. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane.** Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.
- 15 FIORIO, R. **Efeitos da incorporação de oligourethanos de baixa massa molar nas propriedades térmicas, mecânicas e reológicas do poliuretano termoplástico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS, 2007.
- 16 BRYDSOM, J. A. **Plastics materials.** 7th ed. New York, Butterworth-Heinemann, 1999.
- 17 BOLSONI, E. **Estudo do reaproveitamento e reutilização das espumas rígidas de poliuretano pós-consumo.** Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba: UFPR, 2008.
- 18 LOPES, E. **Influência do uso do polioli reciclado obtido pela glicólise na preparação da espuma rígida de poliuretano.** Dissertação de Mestrado. Instituto Superior Tupy, Joinville: IST, 2010.
- 19 SINGH, S. **Blowing agents for polyurethane foam.** Rapra Technology Limited, London, v. 12, 2002

- 20 JARFELT, U., RAMANAS, O. **Thermal conductivity of polyurethane foam - best performance** 10th International symposium on District Heating and Cooling Chalmers University of Technology, Sweden, 2006.
- 21 LOVATT, A., SHERCLIFF, H. **Material Selection**. United Kingdom, 2002 Disponível em: <http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/stiffness-density/NS6Chart.html>. Acesso em 01/02/2016.
- 22 SAINT-MICHEL, F., CHAZEAU, L., CAVAILLÉ, J. **Mechanical properties of high density polyurethane foams: II Effect of the filler size**. Composites Science and Technology, v. 66, p. 2709-2718, 2006.
- 23 SAINT-MICHEL, F., CHAZEAU, L., CAVAILLÉ, J. **Mechanical properties of high density polyurethane foams: I Effect of the density**. Composites Science and Technology, v. 66, p. 2700-2708, 2006.
- 24 WENQING, Y. et al. **Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes**. Procedia Environmental Sciences 16, p. 167-175, 2012 .
- 25 FALAK, O.A. **Re-use of scrap polyurethane in manufacturing of new product applications**. v. 2, p. 58-63, 2015.
- 26 SPINACE, M.A.S., DE PAOLI, M.A. **A tecnologia da reciclagem de polímeros**. Química Nova, v. 28, p. 65-72, 2005.
- 27 MOTTA, S. C. B. **Estudo do efeito do uso do polioli reciclado nas propriedades mecânicas da espuma rígida de poliuretano**. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo: USP, 2011.
- 28 MURAI, M.; SANOU, M.; FUJIMOTO, T.; BABA, F. **Glycolysis of rigid polyurethane foam under various reaction conditions**. Journal of Cellular Plastics. v. 39, p. 15-27, 2003.

- 29 AHMED, S., JONES, F.R. **A Review of Particulate Reinforcement Theories for Polymer Composites.** Journal of Materials Science, v. 25, p, 4933-4942; 1990.
- 30 AL-QURESHI, H. A. **Composite Materials: Fabrication and Analysis.** 3rd ed. São José dos Campos: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 1988.
- 31 CASARIL, A. **Modelagem Matemática e Avaliação Experimental do Módulo de Elasticidade de Materiais Compósitos Particulados de Matriz Fenólica para Uso como Material de Fricção.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre: UFRGS, 2009.
- 32 INCROPERA, F. P. **Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa.** 6th ed. Rio de Janeiro: Wiley, 2008.
- 33 PAL, R. **Modeling viscoelastic behavior of particulate composites with high volume fraction of filler.** Materials Science and Engineering: A, v. 412, p. 71–77, 2005.
- 34 MARUR, P.R. **An engineering approach for evaluating effective elastic moduli of particulate composites.** Materials Letters, v. 58, p. 3971-3975. 2004.
- 35 MITAL, S.K., MURTHY, P.L. GOLDBERG, R.K. **Micromechanics for particulate reinforced composites.** NASA Technical Memorandum 107276; 1996.
- 36 ASTM D1621-10, **Standard Test Method for Compressive Properties Of Rigid Cellular Plastics,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- 37 ASTM C518-02, **Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus,** ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.

